

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

R 2

I

PUBLICATION NUMBER : 63119490
PUBLICATION DATE : 24-05-88

$$[R_1 - P - R_4] \odot Y \odot$$

APPLICATION DATE : 05-11-86
APPLICATION NUMBER : 61263052

3

APPLICANT : DAIICHI KOGYO SEIYAKU CO LTD;

8

INVENTOR : NAKAYAMA YUTAKA;

2

INT.CL. : C07F 9/54

$$[R_{\perp} = P = R_{\parallel}]^{\oplus} A^{\ominus}$$

TITLE : PRODUCTION OF QUATERNARY PHOSPHONIUM COMPOUND

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain the titled compound useful for antiseptics, herbicides, plant growth-regulating agents, germicides, antistatic agents, resin modifying agents, etc., by reacting a specific quaternary phosphonium compound with a sulfonate compound in a specific solvent.

CONSTITUTION: (A) A quaternary phosphonium compound expressed by formula I [R_1 – R_3 represent 1–22C alkyl, alkyaryl, 2–22C alkenyl, aryl, aralkyl, etc.; R_4 represents 1–22C alkyl benzyl, cyanoethyl, phenethyl, $R_6O(MO)_mM$ (R_6 represents 1–22C alkyl, alkenyl, etc.; M represents 1–4C alkylene or phenethyl; m is 1–100), etc.; Y represents halogen atom] is reacted with (B) a compound expressed by the formula R_7SO_3M (R_7 represents $HOCH_2CH_2^-$, $CH_2=CH-CH_2^-$, etc.; M represents alkali (earth) metal] in a solvent such as 1–6C alcohol, methyl ethyl ketone, dimethyl sulfoxide, DMF, dioxane, ethyl acetate, etc., to afford the aimed compound expressed by formula II (A' represents $R_7SO_3^-$).

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A) 昭63-119490

⑫ Int.Cl.¹
C 07 F 9/54

識別記号

厅内整理番号
6917-4H

⑬ 公開 昭和63年(1988)5月24日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 第4ホスホニウム化合物の製造方法

⑮ 特願 昭61-263052

⑯ 出願 昭61(1986)11月5日

⑰ 発明者 谷内 瞳 京都府京都市伏見区醍醐古道町12-6

⑱ 発明者 中山 豊 京都府京都市北区上賀茂狭間町21

⑲ 出願人 第一工業製薬株式会社 京都府京都市下京区西七条東久保町55番地

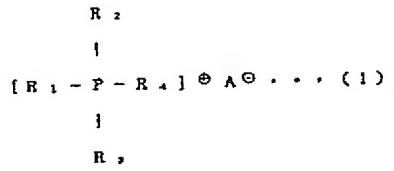
発明の名前

1. 発明の名称

第4ホスホニウム化合物の製造方法

2. 特許請求の範囲

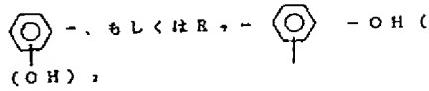
一般式、



〔但し、式中 R_1 、 R_2 、 R_3 は炭素数1~2のアルキル基、炭素数1~22のアルキル基を有するアルキルアリール基、炭素数2~22のアルケニル基、アリール基、アラルキル基、ヒドロキシプロピル基、シアノエチル基、シクロヘキシル基、 $-CH_2-CH_2-CH_2-O-R_1$ (式中 R_1 は $- (BO)_n H$ 、但し式中 B は炭素

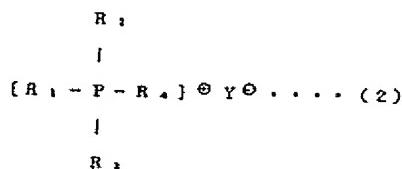
数1~4のアルキレン基、ステリル基、 n は1~50の整数または非整数)、 R_4 は炭素数1~22のアルキル基、ベンジル基、シアノエチル基、フェニル基、アルリル基、 $R_4-O(MO)^m M-$ (式中 R_4 は炭素数1~22のアルキル基、アルケニル基、炭素数1~22のアルキル基を有するアルキルアリール基、アリール基、 M は炭素数1~4のアルキレン基、フェニル基、 m は1~100の整数または非整数、 A^{\ominus} は $R_5-SO_4^{\ominus}$ (式中 R_5 は $HO-CH_2-CH_2-$ 、
 $CH_2=CH-$ 、 $HO-CH_2-CH_2-CH_2-$ 、
 $CH_2=CH-\text{[環]}-$ 、 R_6- (式中 R_6 は炭素数1~22のアルキル基、炭素数1~22のアルキル基を有するアルキルベンゼン、
 $HO-\text{[環]}-$ 、 $\text{[環]}-$ 、炭素数1~2

2. のアルコキシ基、



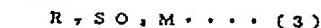
式中 R₁ は炭素数 1 ~ 13 のアルキル基) である)

で示されるオキシアルキル化第4ホスホニウム
化合物を製造するに類して、
一般式、



[但し、式中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は一般式 (1) と同じ、Y は C₁、B₁、I、F から選択される] で示される第 4 ホスホニウム化合物と、

— 4 —



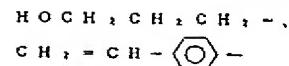
（但し、式中 R₂ は HOCH₂CH₂-、

ジオキサン、酢酸エチル、およびシクロヘキサノールから選ばれた少なくとも1種以上の溶媒中で、一般式(1)で示される第4ホスホニウム化合物の少量の存在下、もしくは不存在で反応を行なうことを利用とする一般式(1)で示される第4ホスホニウム化合物の製造方法。

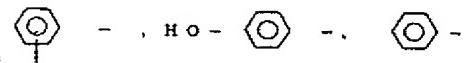
3. 発明の詳細な説明

本発明は防錆剤、除草剤、植物成長調節剤、殺菌剤、帯電防止剤、樹脂改質剤等として使用される第4ホスホニウム化合物の製造方法に関するものである。さらに詳しくは、第4ホスホニウム基を含有することを特徴とするカチオン系化合物の製造方法に関するものである。即ち、本発明は、

一般式.

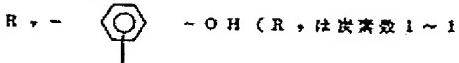


、 $R_0 - (R_0$ は炭素数 1 ~ 2 2 のアルキル基
 、 炭素数 1 ~ 2 2 のアルキル基を有するアルキ
 ルベンゼン、 炭素数 1 ~ 2 2 のアルコキシ基)



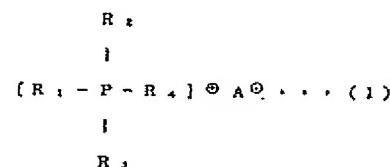
(OH)₂

、もしくは



3 のアルキル基)、M はアルカリ金属原子もしくはアルカリ土類金属原子である。)

で示される化合物を、炭素数1～6の直鎖または分岐アルコール、メチルエチルケトン、ジメチルスルホオキサイド、ジメチルホルムアミド

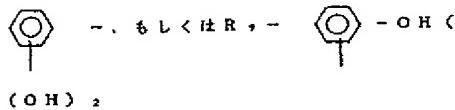


但し、式中 R_1 、 R_2 、 R_3 は炭素数 1 ~ 2 のアルキル基、炭素数 1 ~ 22 のアルキル基有するアルキルアリール基、炭素数 2 ~ 22 アルケニル基、アリール基、アラルキル基、ドロキシプロピル基、シアノエチル基、シケヘキシル基、 $-CH_2-CH_2-CH_2-OR_4$ (式中 R_4 は $-(BO)_nH$)、但し式中 B は炭素 1 ~ 4 のアルキレン基、スチリル基、n は 1 5 0 の整数または非整数)、 R_5 は炭素数 1 ~ 22 のアルキル基、ベンジル基、シアノエチ基、フェネチル基、アルリル基、 $R_6-O(M^-)$ (式中 M^- は炭素数 1 ~ 22 のアルキ基、アルケニル基、炭素数 1 ~ 22 のアル基を有するアルキルアリール基、アリール M は炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基、フェニ

特開昭63-119490(3)

チル基、 Θ は1~100の整数または非整数。
 $A\Theta$ は $R_1 - SO_3\Theta$ (式中 R_1 は $HOCH_2CH_2-$
 H_2- 、 $CH_2 = CH - CH_2-$ 、
 $CH_2 = CH-$ 、 $HOCH_2CH_2CH_2-$ 、
 $CH_2 = CH - \text{C}_6H_5-$ 、 R_2- (式中 R_2 は
 庚素数1~22のアルキル基、庚素数1~22
 のアルキル基を有するアルキルベンゼン、
 $HO - \text{C}_6H_5-$ 、 C_6H_5- 、庚素数1~22

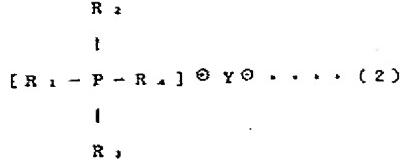
2のアルコキシ基、



式中 R_1 は庚素数1~13のアルキル基である】

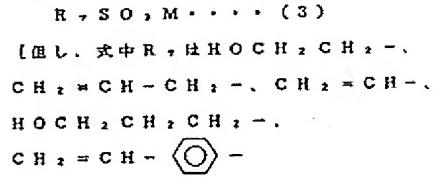
で示されるオキシアルキル化第4ホスホニウム化合物を製造するに際して、

一般式、



【但し、式中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は一般式(1)と同じ、YはCI、Br、I、Fから選択される】で示される第4ホスホニウム化合物と、

一般式、



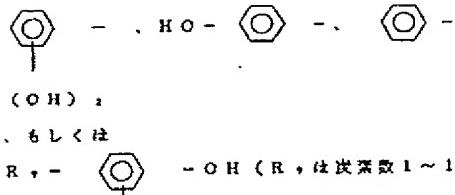
、 R_2- (R_2 は庚素数1~22のアルキル基、庚素数1~22のアルキル基を有するアルキルベンゼン、庚素数1~22のアルコキシ基)

法を提供するものである。

本発明における反応条件としては、一般的に反応溶媒の種類によって異なるが、30℃~100℃の温度で3~24時間搅拌反応した後、生成するアルカリ金属ハライドもしくはアルカリ土類ハライドを除去した後、濾液を濃縮することにより一般式(1)で示される化合物を得ることができる。

なお、本発明の反応の際、反応生成物の10重量%以下の量の一般式(1)の化合物を添加して反応を行なうことも可能である。

本発明において、使用する一般式(2)で示される化合物は、例えば、テトラ-エーブチルホスホニウムプロマイド、テトラエチルホスホニウムクロライド、トリエーブチルアリルホスホニウムプロマイド、トリエーブチルベンジルホスホニウムクロライド、トリエーブチルヘキサデシルホスホニウムプロマイド、テトラフェニルホスホニウムプロマイド、トリエーブ



3のアルキル基)、Mはアルカリ金属原子もしくはアルカリ土類金属原子である】

で示される化合物を、庚素数1~6の直鎖または分岐アルコール、メチルエチルケトン、ジメチルスルホオキサイド、ジメチルホルムアミド、ジオキサン、酢酸エチル、およびシクロヘキサノールから選られた少なくとも1種以上の溶媒中で、一般式(1)で示される第4ホスホニウム化合物の少量の存在下、もしくは不存在下で反応を行なうこととする一般式(1)で示される第4ホスホニウム化合物の製造方

オクチルエチルホスホニウムアイオダイド、トリフェニルブチルホスホニウムプロマイド、トリス-2-シアノエチルアリルホスホニウムクロライド、トリス-2-ヒドロキシプロビルラウリルホスホニウムプロマイド、ジシクロヘキシル-2-ヒドロキシプロビルアリルホスホニウムクロライド、トリフェネチルベンジルホスホニウムクロライド、ラウリルブチルジ(ヒドロキシトリエトキシ)プロビルホスホニウムクロライド、ステアリルプロビルヒドロキシプロビルヒドロキシエチルホスホニウムアイオダイド、オクチルフェニルプロビルヒドロキシプロビルヒドロキシエチルホスホニウムプロマイド、プロビルジヒドロキシプロビルオレイルホスホニウムプロマイド等を挙げることができる。また、一般式(3)で示される化合物としては、例えば、ヒドロキシエタンスルホン酸ナトリウム、フェノールスルホン酸ナトリウム、パラトルエンスルホン酸カリウム、アリルスルホン酸カリウム、ビニルスルホン酸カリウ

ム、オクチルフェノールスルホン酸カリウム、フェノールスルホン酸マグネシウム、レゾルシスルホン酸カルシウム、ステレンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸カリウム、ラウリル硫酸エステルカリウム塩、グレゴールスルホン酸カリウム等を挙げることができる。本発明に使用する一般式(2)の化合物と一般式(3)の化合物の量的な関係は、一般式(2)の化合物1モルに対して、一般式(3)の化合物1~5モルが好ましい。また、一般式(2)の化合物と一般式(3)の化合物の合計量に対して10重量%以下の水分量を含有しても、何等さしつかえない。本発明に使用する溶媒は、一般式(2)の化合物、あるいは一般式(3)の化合物の両方、もしくは何れか一方を溶解するものであれば、使用することができる。

溶媒としては、炭素数1~6の直鎖、もしくは分岐アルコール、酢酸エチル、ジオキサン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、ジメ

チルスルホオキシド、ジメチルホルムアルデヒド等が使用できるが、溶媒の使用量は一般式(2)の化合物と一般式(3)の化合物の合計量と等量ないし10倍量が適当である。

前述の通り、反応時間は3~24時間で充分、反応が達成され、反応終了後、反応系から溶媒に溶解している反応生成物を濾別し、生成したアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属ハライドより分離し、溶媒を除去することにより、目的とする化合物を得ることができる。

さらに精製を必要とする場合は、反応生成物を炭素数1~6の直鎖または分岐アルコールに溶解した後、濾別し、濃縮するか、アセトンに溶解した後、濾別し、濃縮するか、冷却して結晶として析出させる方法により、目的とする化合物を得ることができる。

また、本発明の方法において、反応系内に相当する一般式(1)の化合物を一般式(2)および一般式(3)の化合物の合計量の10wt.%以下を添加するか、または一般式(2)の化合物に

おいて、クロライド、プロマイドを使用する場合、一般式(2)の化合物の10wt.%以下の沃化アルカリを添加してもよい。又反応終着色防止のため少量の空素ガスを通入してもよい。次に本発明を実施例により具体的に説明する。

実施例1

テトラ-ヨーブチルホスホニウムプロマイド33.9g、パラトルエンスルホン酸カリウム22g、イソブタノール200mlを攪拌機、冷却コンデンサー付四フロフラスコに入れ少量の空素ガスを通入しつつ、40~50℃、6時間反応させた。そして生成した沈澱物を濾別後、沈澱物を30mlのイソブタノールで洗浄後、濾液を減圧濃縮する。その濃縮物をアセトン200mlに溶解して不溶解物を濾別し、アセトンを濃縮留去した。

沈澱物の収量4.0g [計算値4.2.9g]

テトラ-ヨーブチルホスホニウムパラトルエンスルホン酸としての分析値

特開昭63-119490(5)

B r : 0 . 0 5 %
S O : (結合) : 7 . 4 0 %
[計算値 7 . 4 5]
C : 6 4 . 1 3 %
[計算値 6 4 . 2 9]
H : 1 0 . 0 5 %
[計算値 1 0 . 1 1]
O : 1 0 . 9 8 %
[計算値 1 1 . 1 8]
P : 7 . 1 0 %
[計算値 7 . 2 2]

実施例2

トリエトキオクチルエチルホスホニウムプロマイド 47.9 g、フェノールスルホン酸カリウム 20.8 g、イソプロパノール 200 g、沃化カリウム 3.5 g を攪拌機、冷却コンデンサー付、四ツロフラスコに入れ少量の窒素ガスを通し、50°C、4時間反応する。生成する沈殿物を濾別後、沈殿物を30 mlのイソプロパノールで洗浄後、濾液を30 mlのイソプロパノールで洗浄後、濾液

を減圧濃縮し、イソプロパノールを留去する。
濁溶液を再度イソプロパノールに浴解し、不溶物を濾別し、イソプロパノール浴液からイソプロパノールを減圧留去する。

濁溶液の収量 5.2 g [計算値 5.5 . 7 g]
トリオクチルエチルホスホニウムフェノールスルホン酸としての分析値
B r : 0 . 0 1 %
S O : : 1 4 . 0 %
[計算値 1 4 . 3]
C : 6 8 . 1 %
[計算値 6 8 . 9]
H : 1 0 . 5 %
[計算値 1 0 . 9]
O : 8 . 0 %
[計算値 8 . 6]
P : 5 . 3 %
[計算値 5 . 6]

実施例3

[計算値 6 . 3]
O : 1 0 . 5 %
[計算値 1 0 . 8]
P : 7 . 0 %
[計算値 6 . 9]

実施例4

5%含水クレゾールスルホン酸カリウム 22.1 g、トリスヒドロキシプロピルオレイルホスホニウムクロライド 48.0 g、イソブタノール 200 g を攪拌機、冷却コンデンサー付四ツロフラスコに入れ少量の窒素ガスを通入しつつ、40~50°C、6時間反応させた。そして、生成した沈殿物を濾別後、沈殿物を30 mlのイソブタノールで洗浄後、濾液を減圧濃縮する。その濁溶液をアセトン 200 ml に浴解して不溶物を濾別し、アセトンを濾液留去した。

濁溶液の収量 60 . 5 g
[計算値 6 1 . 7 g]
分析値

トリフェニルブチルホスホニウムクロライド 35.4、イセチオニン酸ナトリウム 14.8 g、イソプロパノール 100 g、沃化ナトリウム 3 g を攪拌機、冷却コンデンサー付四ツロフラスコに入れ 60°C にて 8 時間反応した。1 夜間放置後、沈殿物を濾別し、イソプロパノール 200 g により沈殿物を洗浄して、イソプロパノール溶液を濃縮する。濁溶液をイソプロパノール 100 g にて、加熱浴解し、冷却後、不溶物を濾別して、濾液を濾却した。

濁溶液の収量 4.1 g

[計算値 4 4 . 4 g]

トリフェニルブチルホスホニウムイセチオニン酸としての分析値

C 1 : 0 . 1 %

S O : (結合) : 1 7 . 5 %

[計算値 1 8 . 0]

C : 6 4 . 3 %

[計算値 6 4 . 6]

H : 6 . 1 %

C : 0 . 2 %

S O : (結合) : 1 2 . 2 %

[計算値 1 3 . 0]

C : 6 2 . 9 %

[計算値 6 4 . 2]

H : 9 . 7 %

[計算値 9 . 9]

O : 1 4 . 8 %

[計算値 1 5 . 6]

P : 5 . 2 %

[計算値 5 . 0]

実施例 5

トリ-エーブチルヘキサデシルホスホニウムプロマイド 50 . 8 g, イセチオノ酸ナトリウム 1 . 4 . 8 g, メチルエチルケトン 2 0 0 g, トリエン-1-ブチルヘキサデシルホスホニウムイセチオン酸 5 . 5 g を攪拌機、冷却コンデンサー付四つ口フラスコに入れ 8 0 ℃にて 4 時間反応させた。1 夜間放置後、沈殿物を遠別し、メチルエチルケト

ン 2 0 g により沈殿物を洗浄し、メチルエチルケトン溶液を減圧濃縮した。

沈殿物の収量 5 2 . 0 g

[計算値 5 5 . 3 g]

トリ-エーブチルヘキサデシルホスホニウムイセチオン酸としての分析値

B r : 0 . 1 2 %

S O : (結合) : 1 4 . 1 %

[計算値 1 4 . 5]

C : 6 4 . 7 %

[計算値 6 5 . 1]

H : 1 1 . 5 %

[計算値 1 1 . 8]

O : 1 1 . 3 %

[計算値 1 1 . 6]

P : 5 . 5 %

[計算値 5 . 6]

特許出願人 第一工業製薬株式会社